



# Synthesis and Optical Properties of Polyhedral Inorganic Nanostructures

著者	呉 欣倫
その他のタイトル	多面体無機ナノ粒子の合成と光学特性
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2013
報告番号	12102甲第6809号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00122303">http://hdl.handle.net/2241/00122303</a>

氏名（本籍地）	呉 欣倫（台湾）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博 甲 第 6809 号
学位授与年月日	平成26年 3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Synthesis and Optical Properties of Polyhedral Inorganic Nanostructures (多面体無機ナノ粒子の合成と光学特性)

主査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
副査	筑波大学教授	博士(理学)	石橋孝章
副査	京都大学教授	博士(工学)	寺西利治

## 論 文 の 要 旨

本論文は、無機ナノ粒子の光学・電子物性や触媒特性の形状依存性解明を目指した、金ナノ粒子および半導体ナノ粒子の形状制御に関する成果をまとめたものである。無機ナノ粒子の形状、サイズ、組成、および結晶構造は、ナノ粒子本来の特性を決定する重要なファクターである。本論文では、微細な金ナノ粒子を種とする Seed 成長法を用いることにより、菱形十二面体、三方八面体、立方体、立方八面体、正八面体の形状を有する多面体金ナノ粒子の形状を合成することに成功し、表面増強ラマン散乱において強い増強効果を有することがあることを実証した。さらに、立方体および菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子あるいは  $\text{Au@Cu}_2\text{O}$  コアシェルナノ粒子から、結晶構造の異なる  $\text{Cu}_x\text{S}$  ナノケージならびに  $\text{CdS}$  ナノケージが合成できることを明らかにした。

本論文ではまず、微細な金ナノ粒子を種とする Seed 成長法を用いることにより、金ナノ粒子の形状制御を行った。約 2 nm の金ナノ粒子種水溶液を成長溶液（塩化セチルトリチルアンモニウム、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{NaBr}$ 、アスコルビン酸を含む水溶液）に添加後、少量をさらに成長溶液に添加し 30°C で 15 分静置することにより、アスコルビン酸量の変化に伴い立方体、三方八面体、菱形十二面体金ナノ粒子を選択合成することに成功した。アスコルビン酸量の増加に伴い、金ナノ粒子の形状は立方体（{100}面で被覆）、三方八面体、菱形十二面体（{110}面で被覆）と変化した。また、金ナノ粒子種水溶液量を変化させることにより、粒径を 40~75 nm の範囲で制御することが可能であった。アスコルビン酸添加量を減少させることで、熱力学的に安定な{111}面で被覆された正八面体まで形状が変化させることに成功した。次に、2種類のサイズの立方体、正八面体、菱形十二面体金ナノ粒子の表面増強ラマン散乱特性について検討したところ、いずれの構造体においても  $10^{-7}$  M のチオフェノールに対し強い増強効果を有することが分かった。特に、稜長 32 nm の菱形十二面体は他の構造体より強い増強効果を示し、検出限度が  $10^{-8}$  M であることを明らかにした。これは、チオフェノールと菱形十二面体金ナノ粒子との結合エネルギー、および、増強

光電場の計算結果からも説明可能であった。

次に、同じ結晶構造を有する立方体および菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子からの表面カチオン交換反応により、形状に依存した  $\text{Cu}_x\text{S}$  ナノケージおよび  $\text{CdS}$  ナノケージの結晶構造制御について検討した。まず、同じ結晶構造を有する立方体および菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子を合成し、 $\text{Na}_2\text{S}$  溶液による  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子の硫化を行うことにより、 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu}_x\text{S}$  コアシェルナノ粒子を合成した。その後、 $\text{HCl}$  による  $\text{Cu}_2\text{O}$  コアのエッチングにより、 $\text{Cu}_x\text{S}$  ナノケージを生成させた。生成した  $\text{Cu}_x\text{S}$  ナノケージの結晶構造を粉末 X 線回折にて解析したところ、立方体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子から  $\text{Cu}_2\text{S}$  ナノケージが、菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子から  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  ナノケージが生成することが明らかとなった。さらに、 $\text{Cu}_x\text{S}$  ナノケージを  $\text{Cd}^{2+}$  とカチオン交換することにより、 $\text{Cu}_2\text{S}$  ナノケージから閃亜鉛鉱型  $\text{CdS}$  ナノケージが、 $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  ナノケージからウルツ鉱型  $\text{CdS}$  ナノケージが生成することが分かった。すなわち、同じ結晶構造を有する立方体および菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子から異なる結晶構造を有する  $\text{CdS}$  ナノケージが生成することを発見した。次に、金属-半導体二元系におけるキャリアダイナミクスの結晶構造・金属-半導体間距離依存性解明を目指し、本合成手法を用いた  $\text{Au}$  コア、 $\text{CdS}$  ナノケージからなる  $\text{Au}@\text{CdS}$  コアシェルの合成を行った。菱形十二面体  $\text{Au}$  ナノ粒子表面で  $\text{Cu}_2\text{O}$  相を成長させることにより、菱形十二面体  $\text{Au}$  ナノ粒子を内包した立方体および菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子を合成した。さらに、 $\text{Na}_2\text{S}$  溶液による表面硫化、 $\text{HCl}$  による  $\text{Cu}_2\text{O}$  相のエッチング、 $\text{Cd}^{2+}$  とのカチオン交換により、 $\text{Au}@\text{CdS}$  コアシェルの合成に成功した。立方体  $\text{Cu}_2\text{O}$  シェルから閃亜鉛鉱型  $\text{CdS}$  相が、菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子からウルツ鉱型  $\text{CdS}$  ナノケージが生成し、閃亜鉛鉱型  $\text{CdS}$  相の粒径を 100~160 nm の範囲で制御することができた。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文では、粒径 2 nm の金ナノ粒子を種とする Seed 成長法を用いることにより、菱形十二面体、三方八面体、立方体、立方八面体、正八面体の形状を有する多面体金ナノ粒子の形状を合成することに成功し、表面増強ラマン散乱において強い増強効果を有することがあることを実証した。さらに、立方体および菱形十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  ナノ粒子あるいは  $\text{Au}@\text{Cu}_2\text{O}$  コアシェルナノ粒子から、結晶構造の異なる  $\text{Cu}_x\text{S}$  ナノケージならびに  $\text{CdS}$  ナノケージが合成できることを発見した。これらの研究成果は大きな学術的貢献であり、物理化学分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

〔最終試験結果〕

平成 26 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。